

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-034929
(43)Date of publication of application : 06.02.1996

(51)Int.CI. C08L101/00
H01M 10/40

(21)Application number : 06-192226 (71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>
(22)Date of filing : 25.07.1994 (72)Inventor : ICHINO TOSHIHIRO
TAKESHITA YUKITOSHI

(54) POLYMERIC SOLID ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymeric solid electrolyte having ionic conductivity and a high mechanical strength.
CONSTITUTION: This polymeric solid electrolyte comprises a low polar polymeric phase having a cross-linked structure, further a polymeric component of the low polar polymeric phase having double bonds and intramolecular or intermolecular cross-linkages produced by cleaving a part of the double bonds in a polymeric solid electrolyte in which a high polar polymeric phase of a polymeric matrix comprising the low polar polymeric phase and high polar polymeric phase is impregnated with an electrolyte.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

[JP,08-034929,A]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A solid polymer electrolyte characterized by for a low polar macromolecule phase having the structure of cross linkage, and for a macromolecule component of this low polar macromolecule phase having double association in a solid polymer electrolyte with which impregnation of the electrolytic solution was carried out to a high polarity macromolecule phase of a macromolecule matrix which consists of a low polar macromolecule phase and a high polarity macromolecule phase, and having intramolecular or intermolecular bridge formation which a part of the double association cleft and generated further.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the solid polymer electrolyte which can be used for high energy density cells, such as a lithium rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] The interest with the expensive cell which supplies power to these devices is attracted with development of pocket electronic equipment. Especially, a lithium rechargeable battery has the highest energy density, and development is furthered energetically. To such a lithium rechargeable battery, there is no liquid spill and the solid polymer electrolyte which can give the processability which can be mounted in the crevice between devices is collecting interest. Giving high ion conductivity and a high mechanical strength to a solid polymer electrolyte is

called for. In order to satisfy such a demand, this invention persons proposed the polyelectrolyte with which impregnation of the electrolytic solution was carried out to the high polarity macromolecule phase of the macromolecule matrix which consists of a low polar macromolecule phase and a high polarity macromolecule phase (refer to JP,5-299119,A). In this electrolyte, a low polar macromolecule phase maintains a mechanical strength, and the high polarity macromolecule phase which sank in the electrolytic solution is an ion tract phase.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although such a polyelectrolyte sank in and produced the macromolecule matrix which consists of a low polar macromolecule phase and a high polarity macromolecule phase to the electrolytic solution, the electrolytic solution infiltrated also into the low polar macromolecule phase slightly, the low polar macromolecule phase plasticized, and reinforcement fell. This invention is made in view of such the present condition, and the purpose has ion conductivity and a mechanical strength in offering a high solid polymer electrolyte.

[0004]

[Means for Solving the Problem] If this invention is outlined, this invention will be invention about a solid polymer electrolyte, and in a solid polymer electrolyte with which impregnation of the electrolytic solution was carried out to a high polarity macromolecule phase of a macromolecule matrix which consists of a low polar macromolecule phase and a high polarity macromolecule phase, it is characterized by for a low polar macromolecule phase to have the structure of cross linkage, and for a macromolecule component of this low polar macromolecule phase to have double association, and to have further intramolecular or intermolecular bridge formation which a part of the double association cleft, and was generated.

[0005] Although this invention persons had advanced examination of a solid polymer electrolyte with which the electrolytic solution sank in to a high polarity macromolecule phase of a macromolecule matrix which consists of a low polar macromolecule phase and a high polarity macromolecule phase, in order to have controlled that reinforcement of a polyelectrolyte fell by permeation to a low polar macromolecule phase of the electrolytic solution which sank in, they found out that it was effective that a low polar macromolecule phase has the structure of cross linkage.

[0006] Such a solid polymer electrolyte is suitably produced from macromolecule particle dispersion liquid. After specifically mixing a latex containing a high polarity macromolecule particle, and a latex containing a low polar macromolecule particle, if a dispersion-medium object is removed, a macromolecule particle will be condensed and

welded and a macromolecule matrix sheet which has a high polarity macromolecule phase and a low polar macromolecule phase will be formed. This macromolecule matrix sheet is sunk into the electrolytic solution, and a solid polymer electrolyte is produced. Under the present circumstances, alternatively, it is permeated by the electrolytic solution and it is absorbed by high polarity macromolecule phase. In such production technique, a macromolecule which carried out the polymerization of the diene system monomers, such as a butadiene and an isoprene, or a macromolecule which copolymerized other low polar monomers in these diene system monomer can be suitably used as a component of a low polar macromolecule particle. In a chain, such a macromolecule has double association and has reactivity. If this double association cleaves with heat, light, etc., it can form the structure of cross linkage between intramolecular or a molecule by addition reaction, ring closure, etc. And in a solid polymer electrolyte of introducing this structure of cross linkage, i.e., this invention, a fall of a mechanical strength by the electrolytic solution infiltrating into a low polar macromolecule phase can be controlled effectively.

[0007] Although a diene system copolymer shown above is compounded from diene system monomers, such as a butadiene and an isoprene, and a low polar monomer, styrene-butadiene copolymer rubber (SBR) compounded from a butadiene and styrene as the typical thing is used suitably. A propylene, isobutene, and ethylene are mentioned as an example of a low polar monomer which serves as a partner of other copolymerization. Furthermore, a derivative of styrene, such as a divinylbenzene or alpha methyl styrene, is mentioned. These monomers are independent or may be used combining plurality.

[0008] There should just be polarity which can sink in the electrolytic solution as a component of a high polarity macromolecule phase of a solid polymer electrolyte of this invention. As a monomer which forms a high polarity macromolecule, acrylonitrile, vinylidene fluoride, a vinyl chloride, methyl methacrylate, methyl acrylate, a methacrylic acid (and metal salt), an acrylic acid (and metal salt), vinyl alcohol, a vinylidene chloride, ethyleneimine, a methacrylonitrile, vinyl acetate, vinyl pyrrolidone, or these derivatives are mentioned. The polymerization of these monomers is carried out independently, or copolymerization is carried out by plurality and a high polarity macromolecule is compounded. Moreover, these monomers can carry out copolymerization to other monomers, and can be used. For example, if copolymerization is carried out to conjugated diene system monomers, such as a butadiene and an isoprene, when it has rubber elasticity and a polyelectrolyte is produced, since a macromolecule has an electrode and good adhesion, it is suitable [it

is flexible, and]. Acrylonitrile–butadiene copolymer rubber (NBR) compounded from a butadiene and acrylonitrile as a typical thing is used suitably.

[0009] The electrolytic solution used for a solid polymer electrolyte of this invention changes with the uses, and is not limited especially. if application to a lithium cell is considered -- a metal salt of a component of the electrolytic solution -- LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiNbF₆, LiSCN, and Li (CF₃ SO₃), Li (C₆ H₅ SO₃) and LiAsF₆ etc. -- lithium salt is independent -- or it is mixed and used.

[0010] Moreover, mixture containing aprotic solvents, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, gamma–butyrolactone, dimethyl carbonate, dimethyl sulfoxide, an acetonitrile, a sulfolane, dimethylformamide, dimethylacetamide, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, dioxolane, and methyl acetate, and these is suitably used for a solvent of the electrolytic solution. In addition, concentration of this electrolytic solution is a molality and considering as 0.01 – 5 mol/kg is suitable for it.

[0011] Although a method produced from macromolecule particle dispersion liquid is suitable for a solid polymer electrolyte of this invention May use a stabilizer for stabilization of macromolecule particle dispersion liquid, and a surfactant is suitably used for it. For example, fatty–acid metal salt, a polyoxyethylene to which the following is mentioned, A polyethylene glycol, polyoxypropylene, an alkylbenzene–sulfonic–acid metal salt, An alkyl–sulfuric–acid metal salt, a dioctyl sulfosuccinate metal salt, the polyoxyethylene nonylphenyl ether, Independent or mixture, such as polyoxyethylene stearic acid ester, polyoxyethylene sorbitan mono–lauric–acid ester, a polyoxyethylene–polyoxypropylene block copolymer, and polyether denaturation silicone oil. Although water is suitably used for a dispersion–medium object of macromolecule particle dispersion liquid, mixture with organic solvents, such as alcohols, or water can also be used.

[0012] Although a method which removes a dispersion–medium object from macromolecule particle dispersion liquid, and is produced is suitable for a macromolecule matrix film of a solid polymer electrolyte of this invention, it is good by usual method, and may combine heating or heating, and reduced pressure. [of the method] However, in order to produce a uniform macromolecule matrix film, it is suitable to heat more than glass transition temperature of a component of a macromolecule particle. It is also possible to carry out a pressurization press if needed and to fabricate a macromolecule matrix in a configuration of arbitration. When a dispersion–medium object has a bad influence on a cell of a solid electrolyte application place etc., it must heat more than the boiling point of this

dispersion-medium object, or must remove a dispersion-medium object combining heating and reduced pressure processing.

[0013] Although it is necessary to make double association in a low polar macromolecule react, and to form the structure of cross linkage in a solid polymer electrolyte of this invention, this can make a reaction cause by the exposure of electromagnetic waves, such as heat or ultraviolet rays, and radiation. A method especially by heating is suitable, and when forming a macromolecule matrix sheet, it can introduce the structure of cross linkage into coincidence. Although heating temperature should just be a temperature to which double association cleaves, especially 100 degrees C or more 50 degrees C or more are suitable for it.

[0014] A usual method is sufficient as impregnation of the electrolytic solution, for example, it should just be immersed into the electrolytic solution in a macromolecule matrix film. Although the amount of impregnation of the electrolytic solution is controllable by the length of immersion time amount, it is suitable to carry out impregnation 10% of the weight or more in a polyelectrolyte.

[0015]

[Example] Although an example explains this invention in more detail below, this invention is not limited to this example.

[0016] As example 1 macromolecule particle dispersion liquid The styrene free-wheel-plate diene copolymer by Nippon Zeon Co., Ltd. (Low polar macromolecule component) a latex (SBR latex; trade name : Nipol LX424) and acrylonitrile butadiene copolymer (high polarity macromolecule component) latex (NBR latex; trade name : Nipol 1571) by Nippon Zeon Co., Ltd. After mixing by the solid content weight ratio 6:4, carrying out the cast on a glass substrate and drying at ordinary pressure and 70 degrees C for 5 hours, in order to make the crosslinking reaction of an SBR molecule cause It heated in the vacuum ambient atmosphere by 130 degrees C for 5 hours. At this time, the degree of vacuums were 0.1Torr(s). As a result of carrying out a vacuum drying, the macromolecule matrix film with a thickness of 200 micrometers was obtained. As a result of analyzing by infrared spectroscopy, it was checked that absorption resulting from double association of an SBR macromolecule chain is decreasing. It is this macromolecule matrix film LiClO₄ It was immersed in the electrolytic solution (LiClO₄ concentration: 0.1 mol / liter) which dissolved in propylene carbonate and 2-methyl tetrahydrofuran isochore product mixed solvent for 1 hour, and the solid polymer electrolyte was obtained. Tensile strength was measured for this polyelectrolyte with punching and the tension tester made from Instron to the dumbbell specimen [JIS2 (1/3)] (speed of testing = 20 mm/min). tensile

strength -- 9 kgf/cm² it was .

[0017] Instead of carrying out a vacuum drying at 130 degrees C for 5 hours, after setting like the macromolecule matrix formation fault of the production process of the solid polymer electrolyte of example of comparison 1 example 1 and drying at ordinary pressure and 70 degrees C for 5 hours, it did not heat, but the vacuum drying was carried out in ordinary temperature for 24 hours, and the macromolecule matrix film with a thickness of 200 micrometers was obtained. As a result of analyzing this macromolecule matrix film by infrared spectroscopy, reduction of absorption resulting from double association of an SBR macromolecule chain was not accepted. Thus, it is the produced macromolecule matrix film LiClO₄ It was immersed in the electrolytic solution (LiClO₄ concentration: 0.1 mol / liter) which dissolved in propylene carbonate and 2-methyl tetrahydrofuran isochoke product mixed solvent for 1 hour, and the solid polymer electrolyte was obtained. the place which measured tensile strength like the example 1 -- 3 kgf/cm² it was .

[0018]

[Effect of the Invention] By the above explanation, there is an advantage that ion conductivity and a mechanical strength can offer a high solid polymer electrolyte, by this invention so that clearly.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-34929

(43)公開日 平成8年(1996)2月6日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 101/00
H 0 1 M 10/40

識別記号 庁内整理番号
L T B
B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全4頁)

(21)出願番号	特願平6-192226	(71)出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号
(22)出願日	平成6年(1994)7月25日	(72)発明者	市野 敏弘 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
		(72)発明者	竹下 幸俊 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
		(74)代理人	弁理士 中本 宏 (外2名)

(54)【発明の名称】 高分子固体電解質

(57)【要約】

【目的】 イオン伝導性と機械的強度が高い高分子固体電解質を提供する。

【構成】 低極性高分子相と高極性高分子相からなる高分子マトリクスの高極性高分子相に電解液が含浸された高分子固体電解質において、低極性高分子相が架橋構造を持ち、該低極性高分子相の高分子成分が、2重結合を有し、更にその2重結合の一部が開裂して生成した分子内あるいは分子間架橋を有する高分子固体電解質。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 低極性高分子相と高極性高分子相からなる高分子マトリクスの高極性高分子相に電解液が含浸された高分子固体電解質において、低極性高分子相が架橋構造を持ち、該低極性高分子相の高分子成分が、2重結合を有し、更にその2重結合の一部が開裂して生成した分子内あるいは分子間架橋を有することを特徴とする高分子固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム2次電池などの高エネルギー密度電池に使用できる高分子固体電解質に関する。

【0002】

【從来の技術】 携帯電子機器の発展に伴い、これら機器に電力を供給する電池が高い関心を集めている。中でもリチウム2次電池は最も高いエネルギー密度を有し、精力的に開発が進められている。このようなリチウム2次電池に対し、液漏れがなく、機器の隙間に実装できるような加工性を付与できる高分子固体電解質が興味を集めている。高分子固体電解質には高いイオン伝導性と機械的強度を付与することが求められている。このような要求を満足するために本発明者らは、低極性高分子相と高極性高分子相からなる高分子マトリクスの高極性高分子相に電解液が含浸された高分子電解質を提案した（特開平5-299119号公報参照）。この電解質では、低極性の高分子相が機械的強度を保ち、電解液を含浸した高極性高分子相がイオン伝導路相となっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このような高分子電解質は、低極性高分子相と高極性高分子相からなる高分子マトリクスを電解液に含浸して作製するが、低極性高分子相にもわずかながら電解液が浸入し、低極性高分子相が可塑化して、強度が低下した。本発明はこのような現状にかんがみてなされたものであり、その目的はイオン伝導性と機械的強度が高い高分子固体電解質を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明を概説すれば、本発明は高分子固体電解質に関する発明であって、低極性高分子相と高極性高分子相からなる高分子マトリクスの高極性高分子相に電解液が含浸された高分子固体電解質において、低極性高分子相が架橋構造を持ち、該低極性高分子相の高分子成分が、2重結合を有し、更にその2重結合の一部が開裂して生成した分子内あるいは分子間架橋を有することを特徴とする。

【0005】 本発明者らは、低極性高分子相と高極性高分子相からなる高分子マトリクスの高極性高分子相に電解液が含浸した高分子固体電解質の検討を進めてきたが、含浸した電解液の低極性高分子相への浸入によつて

高分子電解質の強度が低下するのを抑制するには、低極性高分子相が架橋構造を有することが効果的なことを見出した。

【0006】 このような高分子固体電解質は、高分子微粒子分散液から好適に作製される。具体的には、例えば、高極性高分子微粒子を含有するラテックスと低極性高分子微粒子を含有するラテックスを混合後、分散媒体を除去すると高分子微粒子は凝集・融着し、高極性高分子相と低極性高分子相を有する高分子マトリクスシートが形成される。この高分子マトリクスシートを電解液に含浸して高分子固体電解質が作製される。この際、電解液は高極性高分子相に選択的に浸入、吸収される。このような作製手法において、低極性高分子微粒子の成分として、ブタジエン、イソブレンなどジエン系モノマーを重合した高分子、あるいはこれらジエン系モノマーに他の低極性モノマーを共重合した高分子を好適に用いることができる。このような高分子は分子鎖内に2重結合を有し反応性を持っている。この2重結合は熱、光などで開裂すると、付加反応、環化反応等により分子内あるいは分子間で架橋構造を形成することができる。そして、この架橋構造を導入することにより、つまり本発明の高分子固体電解質では、電解液が低極性高分子相に浸入することによる機械的強度の低下を効果的に抑制できる。

【0007】 上記に示したジエン系共重合体は、ブタジエン、イソブレンなどジエン系モノマーと低極性モノマーから合成されるが、その代表的なものとしてブタジエンとスチレンから合成されたスチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）が好適に用いられる。その他の共重合の相手となる低極性モノマーの例として、プロピレン、イソブテン、エチレンが挙げられる。更に、ジビニルベンゼンあるいは α -メチルスチレンなどのスチレンの誘導体が挙げられる。これらのモノマーは、単独であるいは複数を組合せて用いてもよい。

【0008】 本発明の高分子固体電解質の高極性高分子相の成分としては、電解液を含浸できる極性があればよい。高極性高分子を形成するモノマーとしては、アクリロニトリル、フッ化ビニリデン、塩化ビニル、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、メタクリル酸（及び金属塩）、アクリル酸（及び金属塩）、ビニルアルコール、塩化ビニリデン、エチレンイミン、メタクリロニトリル、ビニルアセテート、ビニルピロリドンあるいはこれらの誘導体が挙げられる。これらモノマーを単独で重合したり、複数で共重合させて高極性高分子を合成する。また、これらモノマーは他のモノマーと共に重合させたりして使用することができる。例えば、ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン系モノマーと共に重合させると、高分子は柔軟でゴム弾性を持ち、高分子電解質を作製したとき、電極と良好な密着性を有するため好適である。代表的なものとしてブタジエンとアクリロニトリルから合成されたアクリロニトリル-ブタジエン共重合体

ゴム（NBR）が好適に用いられる。

【0009】本発明の高分子固体電解質に使用する電解液は、その用途によって異なり、特に限定されない。例えば、リチウム電池への応用を考えると、電解液の構成要素の金属塩には、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiNbF₆、LiSCN、Li(CF₃SO₃)、Li(C₆H₅SO₃)、LiAsF₆等のリチウム塩が単独あるいは混合して用いられる。

【0010】また、電解液の溶媒にはプロピレンカーポネート、エチレンカーポネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーポネート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の非プロトン性溶媒及びこれらを含む混合物が好適に用いられる。なお、この電解液の濃度は、重量モル濃度で、0.01～5 mol/kgとするのが好適である。

【0011】本発明の高分子固体電解質は、高分子微粒子分散液から作製される方法が好適であるが、高分子微粒子分散液の安定化のために安定剤を使ってもよく、それには界面活性剤が好適に使われ、例えば、次のようなものが挙げられる：脂肪酸金属塩、ポリオキシエチレン、ポリエチレングリコール、ポリオキシプロピレン、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキル硫酸金属塩、ジオクチルスルホコハク酸金属塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリエーテル変性シリコーンオイル等の単独あるいは混合物。高分子微粒子分散液の分散媒体には、水が好適に用いられるが、アルコール類など有機溶媒あるいは水との混合物を使用することもできる。

【0012】本発明の高分子固体電解質の高分子マトリクスフィルムは、高分子微粒子分散液から分散媒体を除去して作製される方法が好適であるが、その方法は通常の方法でよく、加熱、あるいは加熱と減圧を組合せてもよい。しかし、均一な高分子マトリクスフィルムを作製するには、高分子微粒子の成分のガラス転移温度以上に加熱するのが好適である。必要に応じて加圧プレスして、高分子マトリクスを任意の形状に成形することも可能である。分散媒体が、固体電解質適用先の電池等に悪影響を与えるときには、この分散媒体の沸点以上に加熱するか、加熱と減圧処理を組合せて、分散媒体を取り除かなければならない。

【0013】本発明の高分子固体電解質では、低極性高分子中の2重結合を反応させて架橋構造を形成する必要があるが、これは熱、あるいは紫外線、放射線などの電磁波の照射によって反応を起こさせることができる。特

に加熱による方法は好適で、高分子マトリクスシートを形成するときに同時に架橋構造を導入することができる。加熱温度は、2重結合が開裂する温度であればよいが、50℃以上、特に100℃以上が好適である。

【0014】電解液の含浸は通常の方法でよく、例えば高分子マトリクスフィルムを電解液中に浸漬すればよい。電解液の含浸量は浸漬時間の長さで制御できるが、高分子電解質中10重量%以上含浸させることが好適である。

【0015】

【実施例】以下に本発明を実施例によって更に詳しく説明するが、本発明はこの実施例に限定されない。

【0016】実施例1

高分子微粒子分散液として、日本ゼオン社製スチレン・ブタジエン共重合体（低極性高分子成分）ラテックス（SBRラテックス；商品名：Nipol LX424）と日本ゼオン社製アクリロニトリル・ブタジエン共重合体（高極性高分子成分）ラテックス（NBRラテックス；商品名：Nipol 1571）を固形分重量比6:4で混合した後、ガラス基板上にキャストした後、常圧・70℃で5時間乾燥した後、SBR分子の架橋反応を起こさせるために130℃で5時間、真空雰囲気で加熱した。このとき真空度は0.1 Torrであった。真空乾燥した結果、厚さ200 μmの高分子マトリクスフィルムを得た。赤外分光法で分析した結果、SBR高分子鎖の2重結合に起因する吸収が減少していることが確認された。この高分子マトリクスフィルムをLiClO₄をプロピレンカーポネートと2-メチルテトラヒドロフラン等容積混合溶媒に溶解した電解液（LiClO₄濃度：0.1 mol/リットル）に1時間浸漬して、高分子固体電解質を得た。この高分子電解質をダンベル状試験片〔JIS 2(1/3)〕に打ち抜き、インストロン社製引張試験機で引張強度を測定した（引張速度=20 mm/min）。引張強度は9 kgf/cm²であった。

【0017】比較例1

実施例1の高分子固体電解質の作製過程の高分子マトリクス形成過程において、常圧・70℃で5時間乾燥した後130℃で5時間真空乾燥する代りに、加熱せず常温で24時間真空乾燥して、厚さ200 μmの高分子マトリクスフィルムを得た。この高分子マトリクスフィルムを赤外分光法で分析した結果、SBR高分子鎖の2重結合に起因する吸収の減少は認められなかった。このように作製した高分子マトリクスフィルムをLiClO₄をプロピレンカーポネートと2-メチルテトラヒドロフラン等容積混合溶媒に溶解した電解液（LiClO₄濃度：0.1 mol/リットル）に1時間浸漬して、高分子固体電解質を得た。実施例1と同様に引張強度を測定したところ、3 kgf/cm²であった。

【0018】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明に

より、イオン伝導性と機械的強度が高い高分子固体電解質を提供することができるという利点がある。